

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 11 月 18 日 (18.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/100296 A1

(51) 国際特許分類: H01M 8/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006468

(22) 国際出願日: 2004 年 5 月 7 日 (07.05.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-130170 2003 年 5 月 8 日 (08.05.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒174-8520 東京都板橋区坂下3丁目35番58号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 蔣 建業 (JIANG, Jianye) [CN/JP]; 〒547-0001 大阪府大阪市平野区加美北5-9-1-418 Osaka (JP). 原

田 哲哉 (HARADA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒590-0141 大阪府堺市桃山台1-22-37 Osaka (JP). 井筒 齊 (IZUTSU, Hitoshi) [JP/JP]; 〒590-0452 大阪府泉南郡熊取町山の手台1-6-24 Osaka (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒104-8453 東京都中央区八重洲2丁目3番1号 Tokyo (JP).

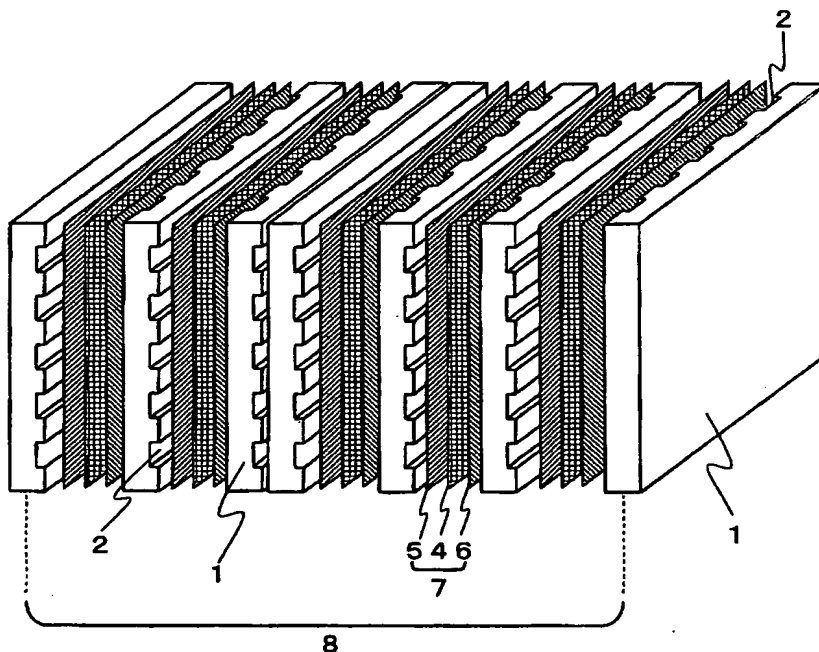
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SEPARATOR FOR FUEL CELL, SEPARATOR FOR FUEL CELL AND FUEL CELL

(54) 発明の名称: 燃料電池用セパレータの製造方法、燃料電池用セパレータ及び燃料電池



(57) Abstract: A method for producing a separator for fuel cells is disclosed wherein a nonwoven fabric composed of a conductive powder and thermoplastic resin fibers having diameters of 0.1-20 μm is softened by heating and formed into a shape.

(57) 要約: 燃料電池用セパレータの製造方法であって、導電性粉粒体と、直径0.1 μm ~20 μm の熱可塑性樹脂繊維とからなる不織布を、加熱軟化させて成形する。



SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

燃料電池用セパレータの製造方法、燃料電池用セパレータ及び燃料電池

技術分野

本発明は、自動車用電源、ポータブル電源、非常用電源等に用いる磷酸型燃料電池、固体高分子型燃料電池等の燃料電池に用いる燃料電池用セパレータの製造方法および燃料電池に関する。

本願は、2003年5月8日に出願された日本国特許出願第2003-130170号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

水素と酸素との電気化学反応により得られるエネルギーを電力として取り出すいわゆる燃料電池は、自動車等種々の用途に使用されつつある。この燃料電池は、一般に電解質膜、電極及びセパレータからなる基本構成単位（単セル）が直列に積層されて構成されている。これにより実用的な電力が確保（発電）できるようになっている。

これらの燃料電池に用いられるセパレータには、燃料電池の発電効率を高めるための導電性と、セル内に導入された燃料および酸化剤ガスの漏洩を防止するためのガスシール性とが求められている。このためセパレータの厚みバラツキが小さいことが必要とされる。

更に燃料電池用セパレータは、燃料電池の作動環境下での耐熱性、耐薬品性などの性能が必要とされる。特に、近年、自動車等の用途では、燃料電池の小型化が要求され、それに伴いセパレータの薄肉化も必要とされている。更に経済的な面から高い生産性を有し（製造しやすく）、低コストで製造できる方法が求められている。

例えば特開平5-307967号公報では、優れたガスシール性を有しかつ薄肉のセパレータを製造できる製造方法が提案されている。これによると、アクリル繊維などの前駆体繊維とパルプとからなり焼成により炭素繊維となる抄紙シー

トに、炭素質粉末懸濁有機高分子物質溶液を、含浸させさらに塗工する。そして、これらを複数枚貼り合わせた後、加熱安定化処理、加熱焼成処理を施す。

しかし、前記のセパレータの製造方法では、工程中に焼成工程を含むため、この焼成工程で有機物が気散し微小なピンホールが発生する場合があった。このため十分なガスシール性を得ようとすれば、セパレータを肉厚にしなければならず、導電性が低下してしまう。また、製造されたセパレータは脆く、破損し易いため、セパレータを自動車などの移動体へ搭載したり、或いは持ち運ぶことが難しい問題があった。さらに、抄紙シートに、炭素質粉末懸濁有機高分子物質溶液を含浸し、塗工し、貼り合わせ、加熱安定化処理を行い、次いで加熱焼成処理を行うといった煩雑な工程を要する。

このような複雑な工程を解消したセパレータの製造方法として、例えば特公昭64-340号公報と特開平10-334927号公報では、黒鉛粉末と熱硬化性樹脂との混練物を成形してセパレータを得る方法が提案されている。

しかしこれらの提案（技術）では、熱硬化性樹脂を用いており、通常、数分間の硬化時間を必要とし、成形サイクルが長く、生産性の面で不利であった。

しかもこれらの技術では、汎用フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂を用いている。熱硬化性樹脂を用いた場合、反応時に発生する縮合水や副生成ガスによって、セパレータの内部や表面に気泡や空孔が形成される。このため、反りや膨れ等の欠陥を有し、また厚みバラツキが大きくなる。これにより、燃料電池用セパレータとして使用するには問題を有する。

そこで、特開2000-133281号公報では、導電性繊維が熱可塑性樹脂繊維により結着固化されてなるシート形状物を用いた燃料電池用セパレータの製造方法が提案されている。

この製造方法では、薄肉で機械的特性の良好な燃料電池用セパレータが得られるが、ガスシール性を確保するためには、燃料電池用セパレータ中における導電性繊維の含有量の上限值を55質量%とする必要がある。このような導電性繊維の含有量の低いセパレータでは、導電性の指標となる厚さ方向の電気抵抗値は500 mΩ/cm²程度のものではあった。

この燃料電池用セパレータの導電性は決して優れたものとはいえない。近年で

は、例えば厚さ方向の体積固有抵抗が数十 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の燃料電池用セパレータが要求される場合もあり、さらなる導電性の向上が必要である。

厚さ方向の体積固有抵抗が数十 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の燃料電池用セパレータを製造するためには、燃料電池用セパレータ中における炭素材料などの導電性材料の含有量を概ね70質量%以上にする必要がある。しかしながら、特開2000-133281号公報に開示されたセパレータの製造方法では、導電性繊維の含有量を70質量%以上にすると、公開公報にも記載されているように、燃料電池用セパレータにとって本質的な特性の一つであるガスシール性が著しく低下してしまう。

前記製造方法以外にも、例えば特開2001-122677号公報では、熱可塑性樹脂を用い生産性に優れた製造方法として、熱可塑性樹脂と導電剤とを含む組成物からなる複合シートを、スタンピング成形して燃料電池用セパレータを得る方法が提案されている。

この方法では、熱可塑性樹脂と導電剤とを含む樹脂組成物を加熱混練する。そして押出成形法、カレンダー加工法、ロールプレス法等により、樹脂組成物を、その気孔率が20%以下になるまで加熱加圧して1～10mmの厚さのスタンパブルシート（複合シート）を作製する。次にこのスタンパブルシートをスタンピング成形することにより燃料電池用セパレータを製造する。

しかし、この方法では、気孔率が20%以下のシートを形成するために、熱可塑性樹脂と導電剤に強い剪断力と圧力をかけることが必要となる。このような条件下では導電剤が破砕されるため、得られるセパレータの導電性が低下する問題がある。

導電性を高めるために、例えば導電剤の含有量を80質量%以上にした場合、前記押出成形法やロールプレス法を利用してシートを円滑に形成することは困難となる。このためスタンピング成形の際の操作性などを考慮すると、肉厚のシートを形成しなければならなくなる。このようにセパレータを薄肉化することも困難になるという問題を生じる。

また、導電剤の含有量が80質量%以上のシートを、ガス流路等の凹凸形状を有する金型を用いてスタンピング成形しても、安定した金型転写性を確保するこ

とは困難である。これにより、寸法精度の不良が発生しやすく、厚みバラツキも大きくなる。このため、結果としてセパレータが有する厚み方向の体積固有抵抗も良好な値とはならない。

また、前記熱可塑性樹脂粉末と導電性粉粒体とを混合し、強い剪断力あるいは圧力を付加することなく混合物を熱可塑性樹脂の融点以上に加熱してシート状に成形することも可能である。しかし、この方法では、得られるシートの気孔率は高くなり、シート形状を維持することが困難となるため、スタンパブル成形用のシートとして用いることは難い。

以上のように、従来、厚みバラツキ、導電性、ガスシール性、薄肉性等の要求性能をすべて満足し、かつ生産性にも優れた燃料電池用セパレータは存在しないというのが実情であった。

また、本発明者らは、燃料電池用セパレータの製造工程の生産性を高めるためには、成形時に硬化反応させるための時間が不要な熱可塑性樹脂を使用することが有利であると考えた。そして熱可塑性樹脂と導電性材料を含有する樹脂組成物からなるシート形状物を予め作製し、このシート形状物をプレス成形など公知の成形法により成形する手法について鋭意検討を重ねた。

しかし、前記した従来の技術では、高い導電性を有するセパレータを製造するために、導電性材料の含有量を大きくすると、セパレータのガスシール性が低下したり、あるいは厚みバラツキなどの寸法精度が低下するなどの問題を克服（改善）できなかった。

発明の開示

本発明の目的は、導電性粉粒体を70質量%以上含有する場合であっても、従来になく薄肉化が可能で、特に厚みバラツキなどの寸法精度、導電性及びガスシール性に優れた燃料電池用セパレータを、工程上の煩雑さが少なく生産性よく製造できる方法を提供することである。さらに前記燃料電池用セパレータと、この燃料電池用セパレータを用いてなる燃料電池を提供することを目的とする。

かかる従来技術の問題点の原因について検討したところ、前記した特開2000-133281号公報に開示されているように、熱可塑性樹脂繊維で導電性繊維

維を結着固化したシート形状物を用いる手法において、導電性繊維の含有量を55質量%よりも多くした場合、熱可塑性樹脂繊維と導電性繊維との間に空隙が生じ、この空隙部からガスが透過してガスシール性が低下する事実を確認した。

また、前記した特開2001-122677号公報に開示されている熱可塑性樹脂と導電剤とを含む樹脂組成物で形成されたシートを用いる手法では、樹脂組成物を、その気孔率が20%以下になるまで加熱加圧してスタンパブルシートを作製する。この樹脂組成物を加熱加圧する際、熱可塑性樹脂と導電剤に強い剪断力と圧力を加える必要がある。この条件下では、黒鉛などの導電剤が破碎されて粒子径が小さくなり所望の導電性が得られない事実を確認した。

さらに、金型を用いて、前記シート（スタンパブルシート）をスタンピング成形する際、ガス流路等の形状の寸法精度を向上させるためには、加熱軟化させたシートを加圧し圧縮する必要がある。しかし、樹脂組成物に高濃度の導電剤を含有させた場合、樹脂組成物の流動性が極めて乏しくなる。このような樹脂組成物に大きな圧力を加えて金型の凹凸形状に充填させる際、安定した金型転写性を確保することは困難となる。また寸法精度の不良が発生しやすく、厚みバラツキも大きくなる。このため、結果として、製造されたセパレータの厚み方向の体積固有抵抗は良好なレベルの値とはならず、またこのセパレータを用いて作製した燃料電池では、高い発電効率が得られないことを確認した。

前記した検討結果をもとに研究を進めた結果、導電性材料としては、繊維状の導電性粉粒体よりも非繊維状の導電性粉粒体を用いることによって、導電性粉粒体の含有量を高めた場合でも、ガスシール性の低下が少ないことを見出した。

また、前記シート形状物を作製する際に熱可塑性樹脂と導電性粉粒体に強い剪断力と圧力をかけないようにすることによって、導電性粉粒体の平均粒子径を維持しながらシート化できると考えた。また前記シート形状物を、金型を用いて成形する際にも、熔融又は軟化した樹脂組成物に加わる応力をできる限り小さくした条件で成形することによって、流動性が乏しい樹脂組成物に対して大きな圧力を加えて金型の凹凸形状に強引に充填させる従来の方法に比べて、得られる成形品（シート形状物）の寸法精度を向上させることができ、厚みバラツキも低減化できると考えた。

かかる考えに基づき種々検討した結果、導電性粉粒体と熱可塑性樹脂繊維からなる不織布を加熱軟化させてセパレータを成形する方法が有効であることが判明した。この方法によれば、気孔率の高い不織布が有する空隙に、導電性粉粒体をほとんど破碎されることなく、不織布全体に渡って均一に保持させることができる。

熱可塑性樹脂繊維を用いた不織布であるため、極少量の熱可塑性樹脂繊維に対して高濃度の導電性粉粒体を均一に保持させることができ、また厚みを薄くしてもシート形状が崩れることがなく取扱い性に優れることから、近時ますます大きくなっている燃料電池用セパレータの薄肉化の要請に対しても十分に対応可能である。

さらには、導電性粉粒体を例えば70質量%以上と高濃度に含有する不織布を、ガス流路などの微細な凹凸形状を有する金型を用いて成形しても、短時間で無理なく、高い寸法精度と厚みバラツキが極めて小さいセパレータが得ることができる。また得られたセパレータはガスシール性に優れ、厚み方向の体積固有抵抗が極めて小さい。このセパレータを用いて作製した燃料電池の発電効率も格段に優れる。以上の結果を見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明に係る燃料電池用セパレータの製造方法は、導電性粉粒体と、直径0.1 μm ~20 μm の熱可塑性樹脂繊維とからなる不織布を、加熱軟化させて成形する。

本発明の前記態様によれば、従来になく薄肉化が可能であり、かつ厚みバラツキが小さく、また導電性及びガスシール性に優れる燃料電池用セパレータを効率よく生産できる。

前記不織布は、前記導電性粉粒体を70質量%以上含有してもよい。この場合、更に優れた導電性が得られる。

前記導電性粉粒体の平均粒子径が、前記熱可塑性樹脂繊維の直径の10倍以上であり、かつ前記熱可塑性樹脂繊維の長さの1/3以下でもよい。この場合、導電性粉粒体を熱可塑性樹脂繊維に更に均一に分布させることができる。

前記不織布の気孔率は、50%以上でもよい。この場合、導電性粉粒体を保持させた不織布に加熱ロール処理を行っても、不織布に保持された導電性粉粒体が

加熱ロールに破碎されず、導電性粉粒体の粒子径がそのまま維持され、これによりセパレータの導電性が高く保たれる。

前記熱可塑性樹脂繊維は、ポリアリーレンスルフィド樹脂繊維でもよい。ポリアリーレンスルフィド樹脂繊維は、熔融状態では導電性粉粒体に対する親和力が大きい。このため、ポリアリーレンスルフィド樹脂繊維と導電性粉粒体とを混合して融点以上に加熱、加圧し賦型する際、前記導電性粉粒体を均一に分布させることができる。これにより導電性や機械的強度に優れたセパレータが得られる。

前記不織布の内部には、前記導電性粉粒体が均一に分布してもよい。

前記不織布を、金型を用いて成形してもよい。

本発明にかかる燃料電池用セパレータは、導電性粉粒体と、直径 $0.1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ の熱可塑性樹脂繊維とからなる不織布が、加熱軟化されて成形されてなる。

本発明の前記態様によれば、従来になく薄肉であり、かつ厚みバラツキが小さく、また導電性及びガスシール性に優れ、かつ自動車搭載、持ち運びに耐えうる強度を有する。

本発明にかかる燃料電池用セパレータでは、厚み方向の体積固有抵抗が $30\ \text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であってもよい。この場合、燃料電池用セパレータを燃料電池に適用すると、燃料電池の内部抵抗を低減でき、高い発電効率が得られる。

本発明にかかる燃料電池用セパレータは、対向配置された一对の電極とこの電極間に設けられた電解質膜からなる電解質膜電極接合体が、セパレータによって挟持された状態で、複数、積層された積層構造を有する燃料電池であって、前記セパレータが、前記本発明の燃料電池用セパレータである。

本発明の前記態様によれば、自動車搭載、持ち運びに耐えうる強度を有し、かつ発電効率に優れた小型の燃料電池を提供できる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の一実施形態に係わる燃料電池用セパレータを示す部分斜視図である。

図2は、本発明の一実施形態に係わる燃料電池セル構造を示す部分斜視図であ

る。

図3は、本発明の一実施形態に係わる燃料電池スタック構造を示す部分斜視図である。

図4Aは、本発明の一実施例態に係わる厚み測定点を記入した燃料電池用セパレータの形状である。

図4Bは、本発明の一実施例態に係わる厚み測定点を記入した燃料電池用セパレータの断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、図面を参照しつつ、本発明の好適な実施例について説明する。ただし、本発明は以下の各実施例に限定されるものではなく、例えばこれら実施例の構成要素同士を適宜組み合わせてもよい。

本発明の燃料電池用セパレータの製造方法は、導電性粉粒体と、直径 $0.1\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ の熱可塑性樹脂繊維とからなる不織布を、加熱軟化させて成形する。

まず、不織布とその製造方法について説明する。

本発明で用いる不織布中の導電性粉粒体としては、例えば、炭素材料、金属、金属化合物などの粉粒体等が挙げられ、これらのうち1種あるいは2種以上を組み合わせて使用できる。

前記導電性粉粒体の大きさは、熱可塑性樹脂繊維に均一に分布することができる限り特に制限されないが、成形されたセパレータの導電性と機械的性質の点で平均粒子径が $1\mu\text{m}$ ～ $800\mu\text{m}$ の範囲のものが好ましく、更に好ましくは $50\mu\text{m}$ ～ $600\mu\text{m}$ である。

また、本発明で使用する導電性粉粒体の平均粒子径は、熱可塑性樹脂繊維（後述。）の直径に比べて十分大きく、かつ熱可塑性樹脂繊維の長さにと比べて十分小さいことが好ましい。これにより、導電性粉粒体を熱可塑性樹脂繊維に保持させやすく、かつ均一に分布させやすくなる。

本発明に使用する導電性粉粒体の平均粒子径は熱可塑性樹脂繊維（後述。）の直径の10倍以上であり、かつ熱可塑性樹脂繊維の長さの $1/3$ 以下であることが更に好ましい。これにより、導電性粉粒体を熱可塑性樹脂繊維に更に均一に分布

させやすくなる。

本発明に使用する導電性粉粒体は、前記のように非繊維状であれば各種の形状のものが用いられるが、導電性粉粒体の不織布からの脱落を防止する目的から、アスペクト比は5以下であることが好ましい。ここで、アスペクト比とは、粒子の縦方向と横方向の長さの比を言い、粒子の見かけ上の長さを粒子の見かけ上の幅（厚さ）で割った値とも言う。

前記導電性粉粒体として使用可能な炭素材料としては、例えば、人造黒鉛、天然黒鉛、ガラス状カーボン、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどが挙げられ、これらのうち1種もしくは2種以上を組み合わせる用いることができる。また、黒鉛を化学処理して得られる膨張黒鉛も使用できる。

導電性を考慮すれば、炭素材料としては、人造黒鉛、天然黒鉛、膨張黒鉛等が好ましく、より少量で高度の導電性を有するセパレータが得られる。

炭素材料の粒子形状に特に制限はなく、板状、球状、無定形等の何れであってもよい。

前記導電性粉粒体として使用可能な金属の粉粒体としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、鉄、銅、金、ステンレス、パラジウム、チタンなどの粉粒体が挙げられる。また前記導電性粉粒体として使用可能な金属化合物の粉粒体としては、例えば、チタン、ジルコニウム、ハフニウム等のホウ化物などの粉粒体が挙げられる。これらの金属や金属化合物の粉粒体を単独で、もしくは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの金属や金属化合物の粉粒体の粒子形状に特に制限はなく、板状、球状、無定形等の何れであってもよい。更に、非導電性あるいは半導電性の材料からなり、表面が前記した金属や金属化合物の粉粒体によって表面処理された粉粒体も使用可能である。

不織布中における前記導電性粉粒体の含有量は、目的とする燃料電池用セパレータに必要とされる導電性、機械的強度、ガスシール性能等に応じて適宜設定できる。特に70質量%以上が好ましく、さらに好ましくは80質量%以上である。導電性粉粒体の含有量を前記範囲とすることによって、後述する厚み方向の体積固有抵抗が $30\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であり抵抗値の低い燃料電池用セパレータを製造できる。この燃料電池用セパレータを用いることによって、燃料電池の発電効率

をより優れたものとすることができる。

なお、本発明の目的を逸脱しない範囲内で前記導電性粉粒体に非導電性粉粒体あるいは半導電性粉粒体を混合して使用してもよい。非導電性粉粒体としては、例えば炭酸カルシウム、シリカ、カオリン、クレー、マイカ、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ガラスパウダー、ハイドロタルサイト等を使用することができる。また半導電性粉粒体としては、例えば酸化亜鉛、酸化錫、酸化チタン等を使用することができる。

次に、本発明に使用する $0.1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の直径を有する熱可塑性樹脂繊維について説明する。ここで熱可塑性樹脂繊維を構成する熱可塑性樹脂としては、ポリフェニレンスルフィドなどのポリアリーレンスルフィド、ポリテトラフルオロエチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライドなどのフッ素樹脂、ポリエステル・ポリエステルエラストマー、ポリエステル・ポリエーテルエラストマーなどの熱可塑性エラストマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、シクロオレフィンポリマー、ポリスチレン、シンジオタクティックポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ABS樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンテレフタレート、ポリチオエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルニトリル、ポリアリレート、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、熱可塑性ポリイミド、液晶ポリマー、全芳香族ポリエステル、半芳香族ポリエステル、ポリ乳酸などの樹脂が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は、製造する燃料電池の動作温度に対する耐熱性や耐久性に応じて適宜選択され、単独もしくは2種以上を組み合わせ用いることができる。

熱可塑性樹脂繊維は、弾性率が低い熱可塑性樹脂からなる繊維であることが好ましい。これにより、熱可塑性樹脂繊維の絡み合いが強く導電性粉粒体を均一に分布させやすくなる。弾性率が特に低い熱可塑性樹脂としては、例えばポリオレフィン系樹脂や熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

弾性率が高い熱可塑性樹脂繊維を用いる場合、繊維を曲がりやすくするため、

繊維の直径が小さいものが好ましい。弾性率が高い熱可塑性樹脂繊維としては、例えば直径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の各種熱可塑性樹脂繊維が挙げられる。

例えば、燐酸型燃料電池用のセパレータを製造する場合、耐食性、耐熱性の点から熱可塑性樹脂としては、ポリフェニレンスルフィド樹脂が好ましい。

固体高分子型燃料電池用のセパレータや、燃料としてメタノールを用いるいわゆる直接メタノール型燃料電池用のセパレータを製造する場合、耐食性、機械的強度の点から熱可塑性樹脂としては、ポリフェニレンスルフィド樹脂やポリプロピレンが好ましく、更に好ましくはポリフェニレンスルフィド樹脂である。

ポリフェニレンスルフィド樹脂は熔融状態では導電性粉粒体に対する親和力が大きい。このため、ポリフェニレンスルフィド樹脂繊維と導電性粉粒体とを混合して融点以上に加熱、加圧し賦型する際、前記導電性粉粒体を均一に分布させることができる。これにより導電性や機械的強度に優れたセパレータが得られる。

本発明で使用する熱可塑性樹脂繊維は、直径が $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の比較的細い繊維であるため、導電性粉粒体を効率よく、均一に分布させることができる。熱可塑性樹脂繊維の直径は、 $0.5\text{ }\mu\text{m}\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。これにより不織布の生産性と高含有率で導電性粉粒体を保持させることができる。熱可塑性樹脂繊維の直径は、走査型電子顕微鏡写真から容易に計測することができる。

また、熱可塑性樹脂繊維の直径は、前記導電性粉粒体に比較して小さいことが好ましい。これにより導電性粉粒体を不織布内でより均一に分布させることができる。

本発明で使用する不織布では、前記 $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の直径を有する熱可塑性樹脂繊維が必須の構成要素として使用されてなるものであるが、さらに太い直径を有する熱可塑性樹脂繊維が併用されることについてはなんら制限されるものではない。

熱可塑性樹脂繊維の形状は、前記の導電性粉粒体を均一に分布させることができれば、特に制限はないが、前記熱可塑性樹脂自体の弾性率、導電性粉粒体の大きさ及び導電性粉粒体を均一に分布した不織布の製造方法に応じて、適宜、選択することができる。

熱可塑性樹脂繊維の長さは、0.5 mm以上が好ましい。これにより、得られる不織布内の繊維の絡まりが、より強固となり、不織布の形状を維持しやすくなる。

本発明で使用する不織布とは、繊維同士を化学的方法、機械的方法、又はそれらの組み合わせにより結合や絡み合わせを行った構造物をいう。

また「内部に均一に分布する導電性粉粒体と、直径0.1 μm ～20 μm の熱可塑性樹脂繊維とからなる不織布」とは、繊維の結合や絡み合わせにより形成された不織布であり、この繊維間の空隙に導電性粉粒体が保持され、かつこの保持された導電性粉粒体が不織布全体に均一に分布している不織布を意味する。

本発明で使用する導電性粉粒体を保持した不織布は、湿式法や乾式法等の公知の不織布製造方法を用いて製造することができる。以下に具体的な製造例について説明する。

(i) 本発明で使用する不織布を湿式法で製造する方法の一例を以下に示す。

例えば、熱可塑性樹脂繊維と導電性粉粒体を水中で混合、分散し、スラリーを調整する。このスラリーを調整する際に、熱可塑性樹脂繊維は水中で絡まり、この絡まり（繊維ウェブ）の内部に、導電性粉粒体が保持された状態となる。このときスラリーを安定化させるために、適宜界面活性剤、粘剤を添加しても良い。

次に、このスラリーを金網上に押し流し、金網上に繊維および粉粒体を均一に集積する。さらに、脱水ロール、加熱ドライヤーおよび／または吸引脱水等を用いて積層物から水分を除去することにより、熱可塑性樹脂繊維の絡み合い（繊維ウェブ）の中に導電性粉粒体を保持した不織布を得ることができる。

なお、得られた不織布を、熱可塑性樹脂繊維の融点以上の温度の加熱ローラで処理（加熱、圧縮）しても良い。この場合、粉粒体が熱可塑性樹脂繊維に融着し、繊維ウェブ内への粉粒体保持強度を高めることができる。

(ii) 本発明で使用する不織布を乾式法で製造する方法の一例を以下に説明する。

熱可塑性樹脂繊維と導電性粉粒体とを、圧縮空気と共にノズルから気体中に噴出させる。これにより圧縮気体の作用により熱可塑性樹脂繊維が絡み合い、同時に導電性粉粒体が熱可塑性樹脂繊維の絡み合い（繊維ウェブ）の中に保持された

状態となる。

ノズルから噴出する前に、熱可塑性樹脂繊維と導電性粉粒体を気流中で予備混合することが好ましい。これにより、熱可塑性樹脂繊維と導電性粉粒体とを、より良好に（均一に）絡まった状態とすることができる。この熱可塑性樹脂繊維と導電性粉粒体とが絡み合った混合物を、シート状に集積することにより導電性粉粒体を保持する不織布が得られる（いわゆるエアレイ方式）。

次いでシート状物を、熱可塑性樹脂繊維の融点以上に加熱した加圧ロールに通すことにより、導電性粉粒体を強固に熱可塑性樹脂繊維に保持させることができる。

（i i i）湿式法あるいは乾式法等の公知の方法で、熱可塑性樹脂繊維を不織布に形成した後、この不織布に導電性粉粒体を付着させる方法を以下に示す。

具体的には熱可塑性樹脂繊維の不織布を作製し、この不織布で導電性粉粒体を挟み込む。その後、ニードルパンチ結合法により、前記導電性粉粒体を繊維間に物理的に閉じ込めることにより、導電性粉粒体が保持された不織布を作製する。

前記（i）（i i）と同様に、得られた不織布を、熱可塑性樹脂繊維の融点以上に加熱した加圧ロールに通すことにより、導電性粉粒体を強固に繊維に保持することができる。

上記の方法は、本発明で使用する不織布の製法の一例であり、上記の製法の限定されるものではない。湿式法、乾式法の如何を問わず、繊維ウェブを形成する際に導電性粉粒体を同時に導入するか又は、繊維ウェブを形成した後にニードルパンチ等の物理的方法により繊維ウェブ中に導電性粉粒体を埋設することにより、導電性粉粒体を保持する不織布を作製することができる。上記の何れの方法を用いても、本発明で用いる不織布を得ることができるが、上記（i i）の方法が好ましい。この製造方法は、不織布の生産性に優れ、また本来、燃料電池セパレータには不必要な界面活性剤や粘剤を必要としない。またニードルパンチ法に比べ、原料として用いる導電性粉粒体が不織布中へ強固に保持される。

本発明で用いる不織布は、目的の燃料電池用セパレータの形状に応じて、単独あるいは複数を重ね合わせて使用できるので、その厚さは、特に制限されるものではない。

セパレータの導電性能の面から考えると、不織布を製造する工程において、導電性粉粒体の大きさが小さくならないような厚さ、すなわち 0.05 mm～3 mm であることが好ましい。不織布の厚さが 0.05 mm～3 mm であれば、不織布を製造する際、大きな圧力で不織布を加圧する必要がなく、導電性粉粒体が破碎されて小さくなることを抑制できる。

また不織布の気孔率は、50%以上が好ましい。気孔率が50%以上であれば、不織布を加熱ロールに通して加熱、加圧処理を行っても、不織布に保持された導電性粉粒体が加熱ロールによって破碎されず、導電性粉粒体の粒子径がそのまま維持される。これによりセパレータの導電性が高く保たれる。

不織布の気孔率は、50%以上、85%以下が更に好ましい。これによりセパレータの導電性が高く保たれ、かつ不織布に、導電性粉粒体を、均一にかつ高含有率で保持させることができる。

ここで不織布の気孔率は、式（I）により算出することができる。

$$\text{気孔率 (\%)} = [1 - (\text{不織布中の導電性粉粒体及び熱可塑性樹脂繊維の体積}) / (\text{不織布の見かけ上の体積})] \times 100 \quad (\text{I})$$

次に、前記した方法によって得られた不織布を一枚又は複数枚積層したものを、加熱し軟化させ、金型内で加圧し、成形する。これにより、目的とする燃料電池用セパレータを得ることができる。

不織布を成形する方法としては、従来から実施されているプレス成形、スタンパブル成形等が挙げられるが、具体例を以下に示す。

(1) 一枚又は複数枚積層した不織布を予め加熱、加圧して、不織布を構成する熱可塑性樹脂繊維を溶融又は軟化させる。次いで金型を用いて目的とする少なくとも片面にガス流路を有するセパレータ形状に賦形する。

(2) 高温に熱した金型を用いて、一枚又は複数枚積層した不織布を加熱して、不織布を構成する熱可塑性樹脂繊維を溶融又は軟化させながら加圧し賦形する。

前記(2)の方法では、金型から成形物を離型させるためには、金型を離型可能な温度になるまで冷却する必要がありそのための時間を要する。これに対して

前記（１）の方法は、金型を常温から熱可塑性樹脂繊維が軟化する温度より低い適当な温度に設定することにより、予め熔融又は軟化された熱可塑性樹脂繊維を、金型内で賦形しながら冷却できる。このため、前記（１）の方法が有利である。

また、導電性材料と熱硬化性樹脂との混練物を用いて燃料電池用セパレータを成形する従来の方法では、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂は高温に保持された金型で成形物を離型可能な状態にまで硬化反応させるために、通常数分間保持する必要があるこの工程が成形サイクル短縮の限界の支配的な要因となっていた。

これに対して、本発明によれば、前記の特に（１）の方法により金型工程が短時間で済むため、成形サイクルを大幅に短縮し生産性を高めることができる。

通常、燃料電池は、電解質膜電極接合体が燃料電池用セパレータで挟持された単セルが複数直列に組み立てられてなる燃料電池スタックを有する。このような燃料電池では、セパレータの厚さ方向に電気が流れるので、セパレータの厚さ方向の導電性が問題になる。

燃料電池用セパレータは、通常、厚み方向の体積固有抵抗が $30 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましいとされる。セパレータの厚み方向の体積固有抵抗が $30 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であれば、燃料電池の発電効率が高くなる。

厚み方向の体積固有抵抗は、金メッキした電極板間に面積 s 、板厚 t のセパレータを一定の圧力を印加して挟み、電量を流した上、その抵抗 c を測定し、式（ⅠⅠ）により体積固有抵抗を算出するものである。

$$\text{厚み方向の体積固有抵抗} = c \times s / t \quad (\text{ⅠⅠ})$$

燃料電池用セパレータは厚みバラツキが、極力小さい方が好ましい。厚みバラツキが小さい方が、前記燃料電池スタックを組み立てる際に、セパレータ間の密着性が良好となり、燃料電池の内部抵抗が小さくなるため、燃料電池の発電効率が高くなる。逆に、厚みバラツキが大きいと、燃料電池の発電効率が低くなる。

本発明の燃料電池用セパレータの製造方法によれば、導電性粉粒体を熱可塑性樹脂マトリックスに高密度に均一に分布させることができ、その結果、厚みバラツキ、高度な導電性及びガスシール性を有する燃料電池用セパレータを、高い生

産効率で得ることができる。

燃料電池用セパレータを製造する際、導電性粉粒体の平均粒子径が小さくならず、最終的に得られる燃料電池用セパレータにおいて、できる限り保持されることが好ましい。これにより高い導電性を有する燃料電池用セパレータを製造できる。かかる観点から、最終的に得られる燃料電池用セパレータに含有される導電性粉粒体の平均粒子径が不織布成形前の平均粒子径の60%以上であるのが好ましく、70%以上であることがより好ましく、さらに80%以上であることが特に好ましい。

本発明によれば、製造工程において原料として使用した導電性粉粒体が破碎されることが少なく、その粒子径が保持されやすい。

導電性粉粒体の平均粒子径は、レーザー光回折法により測定することができる。

このレーザー光回折法は、粒子の回折光の強度分布が粒子径の関数であることを利用するものであり、具体的には粉体を分散させた懸濁液をレーザー光路中に流し、次々に通過する粒子の回折光をレンズで平面波とし、その半径方向の強度分布を回転スリットでフォトディテクターに投影して検出するものである。

また得られる燃料電池用セパレータの厚さは、薄肉で小型の燃料電池が得られる点で、0.1mm～6mmの範囲が好ましく、特に0.1mm～3mmの範囲が好ましい。

本発明の燃料電池用セパレータのガス透過率は $10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}$ 以下なる範囲が好ましい。

前記で得られる燃料電池用セパレータは、燃料電池の基本構成単位、即ち単セルのみから構成される燃料電池に使用できるのは勿論であるが、この単セルを複数積層した燃料電池スタックにも使用することができる。

燃料電池は、化石燃料を改質して得られた水素を主燃料として、この水素と酸素との電気化学反応により生成するエネルギーを電力として取り出す発電装置である。通常燃料電池は、この発電を生ぜしめる（行う）単セルが直列に複数重ねられたスタック構造であり、スタックの両端に集電板が設けられ、この集電板で集電できるようになっている。

本発明で得られる燃料電池用セパレータの形状は、特に制限はなく、例えば図

1に示すような、ガス又は液体の流路2を片面又は両面に有する形状のものが挙げられる。本発明の燃料電池用セパレータの製造方法は、このような構造を有する、いわゆるリブ付き形状を有する燃料電池用セパレータの製造方法として特に好ましい。

また固体高分子型燃料電池セルの構造の一例を図2に示す。燃料電池の基本構成単位である単セル3は、固体高分子電解質膜4、燃料極5、酸化剤極6からなる電解質膜電極接合体7の両面がセパレータ1で挟まれた構造を持つ。セパレータの表面に形成されたガス又は液体の流路2は燃料や酸化剤を電極に安定的に供給するのに好適である。また、酸化剤極6側に設置したセパレータの酸化剤極6の反対面に冷媒として、水を導入することにより燃料電池から熱を取り出すことができる。このように構成された単セル3を複数、直列に積層した燃料電池スタック8の一例を図3に示す。

また、本発明で得られる燃料電池用セパレータは、具体的には、ヒドラジン型、直接メタノール型、アルカリ型、固体高分子型、リン酸型等、種々の形式の燃料電池用のセパレータとして使用できる。

本発明の燃料電池は、衝撃に対して強くかつ小型化が可能であるため、例えば電気自動車用電源、ポータブル電源、非常用電源等の他、人工衛星、飛行機、宇宙船等各種の移動体用電源として使用できる。

以下、本発明を実施例及び比較例でさらに詳細に説明する。

実施例中のガスシール性評価、厚み方向の体積固有抵抗の評価、曲げ試験には、250mm×250mm×2mmの平板状成形品を用いた。厚みバラツキ、成形前後の黒鉛粒子径の測定と燃料電池単セルの発電特性評価には、250mm×250mm×2mmのリブ付成形品（図4A，図4B）を用いた。

[ガスシール性評価]

後記実施例で得られた平板状成形品から直径60mm、厚み2mmの試験片を切り出し、JIS K-7126のプラスチックフィルム及びシートの気体透過試験方法に準拠して平板状成形品のガスシール性を評価した。なお。試験ガスは水素を用いた。

[厚み方向の体積固有抵抗の評価]

後記実施例で得られた平板状成形品から50mm角、厚み2mmの試験片を切り出し、前記した厚み方向の体積固有抵抗の測定方法で平板状成形品の厚み方向の体積固有抵抗を測定した。

[曲げ試験]

後記実施例で得られた平板状成形品から幅25mm、長さ70mm、厚み2mmの試験片を切り出し、JIS K-6911に準拠して平板状成形品の曲げ強さを測定した。

[厚みバラツキ]

ここでいう厚みバラツキとは、後記実施例で得られたリブ付成形品1枚中に最大厚さと最小厚さとの差を意味し、下式（I I I）により算出した。

$$\text{厚みバラツキ} = \text{最大厚さ} - \text{最小厚さ} \quad (\text{I I I})$$

測定は図4Aのとおり所定の方法で選んだ長さ方向の6ヶ所（●印）で、リブ付成形品に一定の力で押さえることができるリニアゲージを用いて測定した。用いたリニアゲージの測定子形状、測定子直径、測定圧力はそれぞれ、円柱状、直径5mm、圧力8ニュートン（N）とした。

またこの場合の厚さとは、平坦部では片面の平坦部からもう一方の面の平坦部までの厚さをいい、リブ部溝部では、図4Aにおける矢印部分の断面図である図4Bにおいて、リブ部の頂点9からリブ部の頂点10までの厚さをいうものである。

[成形前後の黒鉛粒子径の測定]

成形前の黒鉛粉末を試料として、レーザー光回折法によって平均粒子径を測定した。また後記実施例で得られたリブ付成形品を約500℃で焼き、樹脂分を除いたものを試料として用い、前記と同様にレーザー光回折法により黒鉛の平均粒子径を測定した。

[単セルの発電特性評価]

後記実施例で得られた2枚のリブ付成形品の間に膜電極接合体を設置し5kg

/cm²で締結し、発電特性評価用の燃料電池単セルを得た。このセルに加湿した水素、空気を供給し、セル温度80℃、電流密度が100mA/cm²のときの電圧を測定した。

[実施例1]

導電性粉粒体として人造黒鉛（無定形、平均粒子径は88μm）を80質量部、熱可塑性樹脂繊維としてポリフェニレンスルフィド樹脂短繊維（直径1μm、長さ1mm）20質量部をエアミキサーにて熱可塑性樹脂繊維を解繊すると共に混合した。得られた混合物を円形断面の噴出口を有するノズルに供給すると共に、ノズルの手前に設置した圧縮気体導入口から圧縮空気を噴出した。前記ノズルの前方に設置した邪魔板に衝突させることで熱可塑性樹脂繊維を解繊すると共に導電性粉粒体を分散させ、これらの熱可塑性樹脂繊維と導電性粉粒体を集積して導電性粉粒体を含む繊維ウェブを形成した。この繊維ウェブを樹脂の熔融温度（280℃）以上である300℃に加熱した加圧ロールに通して厚み（0.25mm）の不織布を得た（気孔率；75%）。

この不織布をセパレータ形状に合わせた所定の寸法（250mm×250mm）に30枚裁断した後、積み重ねた30枚の裁断物を加熱炉中で300℃に加熱し、ポリフェニレンスルフィド樹脂を熔融させた。そしてプレス成形機に装着され150℃に加熱した金型に、熔融した状態の不織布を直ちに供給し、60MPaで加圧することにより賦型し冷却固化させた。これにより、図4に示す形状を有する幅25cm、厚み2mm、長さ25cmのリブ付成形品を得た。成形サイクルは30秒であった。同様に、幅25cm、厚み2mm、長さ25cmの平板状成形品も成形した。この成形品の水素気体透過度は $3.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 / \text{sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}$ であり、体積固有抵抗は $5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ であり、曲げ強さは50MPaであった。前述した80℃で電流密度が100mA/cm²のときの単セルの発電電圧は、783mVであった。

[実施例2]

導電性粉粒体として人造黒鉛（無定形、平均粒子径は88μm）を70質量部、熱可塑性樹脂繊維としてポリフェニレンスルフィド樹脂短繊維（直径1μm、長さ1mm）30質量部を使用した以外は、実施例1と同様の方法と条件で不織布

を得た。

この不織布をセパレータ形状に合わせた所定の寸法（250mm×250mm）に30枚裁断した後、積み重ねた30枚の裁断物を加熱炉中で300℃に加熱し、ポリフェニレンスルフィド樹脂を熔融させた。そしてプレス成形機に装着され150℃に加熱した金型に、熔融した状態の不織布を直ちに供給し、60MPaで加圧することにより賦型し冷却固化させた。これにより、図4に示す形状を有する幅25cm、厚み2mm、長さ25cmのリブ付成形品を得た。成形サイクルは30秒であった。

同様に、幅25cm、厚み2mm、長さ25cmの平板状成形品も成形した。この成形品の水素気体透過度は $1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}$ であり、体積固有抵抗は $15 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ であり、曲げ強さは56MPaであった。前述した80℃で電流密度が $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ のときの単セルの発電電圧は、720mVであった。

〔実施例3〕

導電性粉粒体として人造黒鉛（無定形、平均粒子径は $88 \mu\text{m}$ ）を80質量部、熱可塑性樹脂繊維としてポリオレフィン樹脂短繊維（直径 $1 \mu\text{m}$ 、長さ1mm）20質量部を使用した以外は、実施例1と同様の方法と条件で繊維ウェブを形成した。そしてこの繊維ウェブを、190℃の加熱した加圧ロールに通して所定厚みの不織布を得た（厚み0.25mm、気孔率；75%）。

不織布をセパレータ形状に合わせた所定の寸法（250mm×250mm）に30枚裁断した後、積み重ねた裁断物を加熱炉中で190℃に加熱し、ポリオレフィン樹脂短繊維を十分に熔融させた。そして100℃に加熱した型に、熔融した状態の不織布を直ちに供給した。次いで、プレス成形機にて60MPaで加圧することにより賦型し冷却固化させた。これにより、幅25cm、厚み2mm、長さ25cmの成形品を得た。成形サイクルは30秒であった。同様に、幅25cm、厚み2mm、長さ25cmの平板状成形品も成形した。

これら成形品らのガス透過率は $3.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 / \text{sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}$ であり、体積固有抵抗は $7 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ であり、曲げ強さは40MPaであった。前述した80℃で電流密度が $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ のときの単セルの発電電圧は、

780mVであった。

〔比較例1〕

ピッチ系炭素繊維80質量部とポリフェニレンスルフィド樹脂繊維20質量部からなる混合フェルトを、300℃に加熱した加圧ロールに通して不織布（厚み6.5mm、気孔率；60%）を得た。この不織布を用いて実施例1と同様な成形操作を行い、リブ付成形品と平板状成形品を得た。

これら成形品のガス透過率は $5.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}$ であり、体積固有抵抗は $60 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ であり、曲げ強さは80MPaであった。

前記実施例で記述した80℃で電流密度が $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の条件で単セルの発電特性を評価し始めたところ、組み立てた単セルからガス漏れが発生し、発電特性の評価ができなかった。本方法で作製したリブ付き成形品はガスシール性が乏しいため燃料電池短セルからガス漏れが発生したものと考えられる。

〔比較例2〕

実施例1で用いた人造黒鉛と同様の人造黒鉛80質量部とポリフェニレンスルフィド樹脂20質量部と、ミキサーを用い10分間乾式混合した。この混合物を、成形圧力20MPa、320℃の条件でロールプレス成形し厚み4mmのスタンパブルシート（気孔率；15%）を得た。得られたスタンパブルシートを所定サイズ（200mm×200mm）に裁断した後、積み重ねた裁断物を加熱炉中で、320℃で10分間加熱し、ポリフェニレンスルフィド樹脂を熔融させた。そしてプレス成形機に装着され200℃に加熱した金型に、熔融した状態の不織布を直ちに供給し、100MPaで加圧することにより賦型し冷却固化させた。これにより、幅25cm、厚み2mm、長さ25cmのリブ付成形品を得た。成形サイクルは30秒であった。同様に、幅25cm、厚み2mm、長さ25cmの平板状成形品も成形した。

これら成形品のガス透過率は $8.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 / \text{sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}$ であり、体積固有抵抗は $110 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ であり、曲げ強さは50MPaであった。

。

発電特性評価用に燃料電池短セルの組み立てを試みたが、2枚のリブ付き成形品の間に膜電極接合体を設置し、次いでこの2枚の成形品を締結する際に、リブ

付き成形品に割れが発生し、燃料電池を組み立てることができず、発電特性の評価ができなかった。本方法で作製したリブ付き成形品は厚み精度が悪く、リブ付き成形品を締結する際に偏加重が加わり割れが発生したものと考えられる。

得られた結果を表 1, 2 に示す。

[表 1]

表-1	実施例 1	実施例 2	実施例 3
黒鉛(%)	80	70	80
炭素繊維	—	—	—
熱可塑性樹脂繊維	20 PPS	30 PPS	20 (PP/PE)
気孔率(%)	75	75	75
ガスシール性の評価 気体透過度 (*1)	3.0×10^{-5}	1.5×10^{-6}	3.0×10^{-5}
厚み方向体積固有抵抗 (*2)	5	15	7
曲げ強さ(MPa)	50	56	40
製品厚み(mm)	2	2	2
厚みバラツキ(μm)	9	7	10
黒鉛粒子径の評価 成形前の粒子径(μm)	88	88	88
成形後の粒子径(μm)	80	78	78
単セルの発電電圧(mV)	783	720	780

*1 ; 気体透過度の単位は $\text{cm}^3 / \text{sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}$ である。

*2 ; 厚み方向体積固有抵抗の単位は $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ である。

[表 2]

表-2	比較例 1	比較例 2
黒鉛部数(%)	—	80
炭素繊維	80	—
熱可塑性樹脂繊維	20	—
熱可塑性樹脂粉体	—	20
気孔率(%)	60	15
ガスシール性の評価 気体透過度 (*1)	5.0×10^{-3}	8.0×10^{-7}
厚み方向体積固有抵抗 (*2)	60	110
曲げ強さ(MPa)	80	50
製品平均厚み(mm)	2	2
厚みバラツキ(μm)	60	130
黒鉛粒子径の評価 成形前の粒子径(μm)	—	88
成形後の粒子径(μm)	—	11
単セルの発電 電圧(mV)	評価 できず	評価 できず

*1 ; 気体透過度の単位は $\text{cm}^3 / \text{sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}$ である。

*2 ; 厚み方向体積固有抵抗の単位は $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ である。

産業上の利用の可能性

本発明は、燐酸型燃料電池、固体高分子型燃料電池、直接メタノール型燃料電池などの各種燃料電池のセパレータや、このセパレータを用いた燃料電池として利用できる。

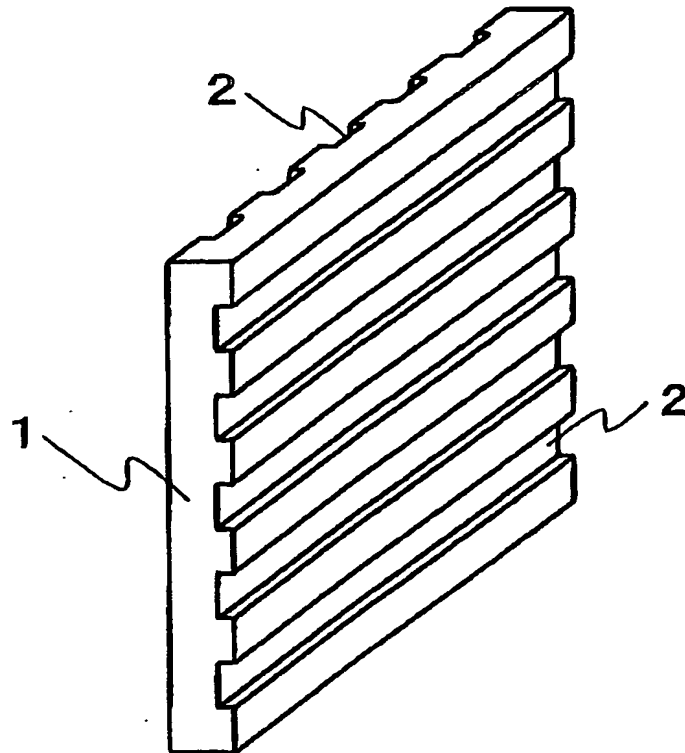
請求の範囲

1. 燃料電池用セパレータの製造方法であって、
導電性粉粒体と、直径 $0.1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ の熱可塑性樹脂繊維とからなる不織布を、加熱軟化させて成形する。
2. 請求項 1 記載の燃料電池用セパレータの製造方法であって、
前記不織布が、前記導電性粉粒体を 70 質量%以上含有する。
3. 請求項 1 記載の燃料電池用セパレータの製造方法であって、
前記導電性粉粒体の平均粒子径が、前記熱可塑性樹脂繊維の直径の 10 倍以上であり、かつ前記熱可塑性樹脂繊維の長さの $1/3$ 以下である。
4. 請求項 1 記載の燃料電池用セパレータの製造方法であって、
前記不織布の気孔率が、50%以上である。
5. 請求項 1 記載の燃料電池用セパレータの製造方法であって、
前記熱可塑性樹脂繊維が、ポリアリレンスルフィド樹脂繊維である。
6. 請求項 1 記載の燃料電池用セパレータの製造方法であって、
前記不織布の内部には、前記導電性粉粒体が均一に分布している。
7. 請求項 1 記載の燃料電池用セパレータの製造方法であって、
前記不織布を、金型を用いて成形する。
8. 燃料電池用セパレータであって、
導電性粉粒体と、直径 $0.1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ の熱可塑性樹脂繊維とからなる不織布が、加熱軟化されて成形されてなる。

9. 請求項 8 記載の燃料電池用セパレータであって、
厚み方向の体積固有抵抗が $30 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。
10. 対向配置された一对の電極とこの電極間に設けられた電解質膜からなる電解質膜電極接合体が、セパレータによって挟持された状態で、複数、積層された積層構造を有する燃料電池であって、
前記セパレータが、請求項 8 記載の燃料電池用セパレータである。

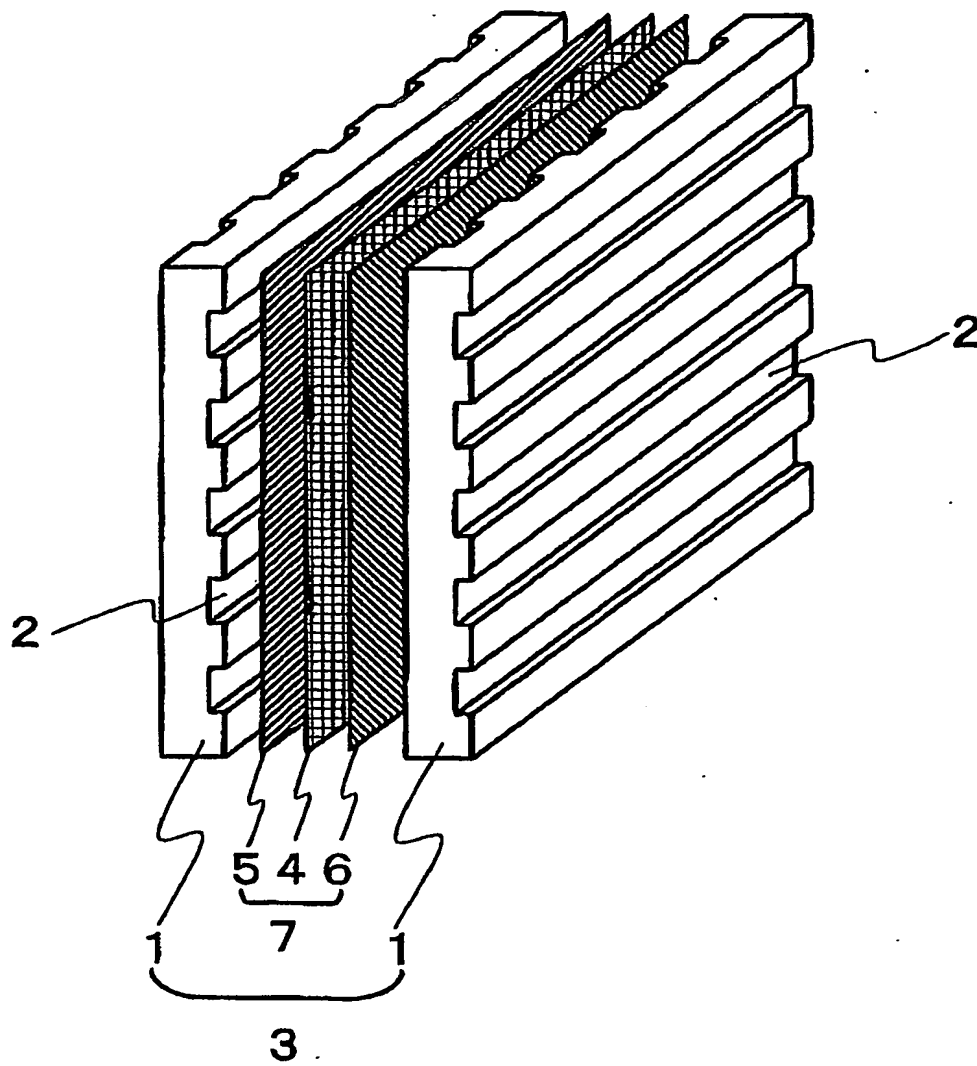
1/4

FIG. 1

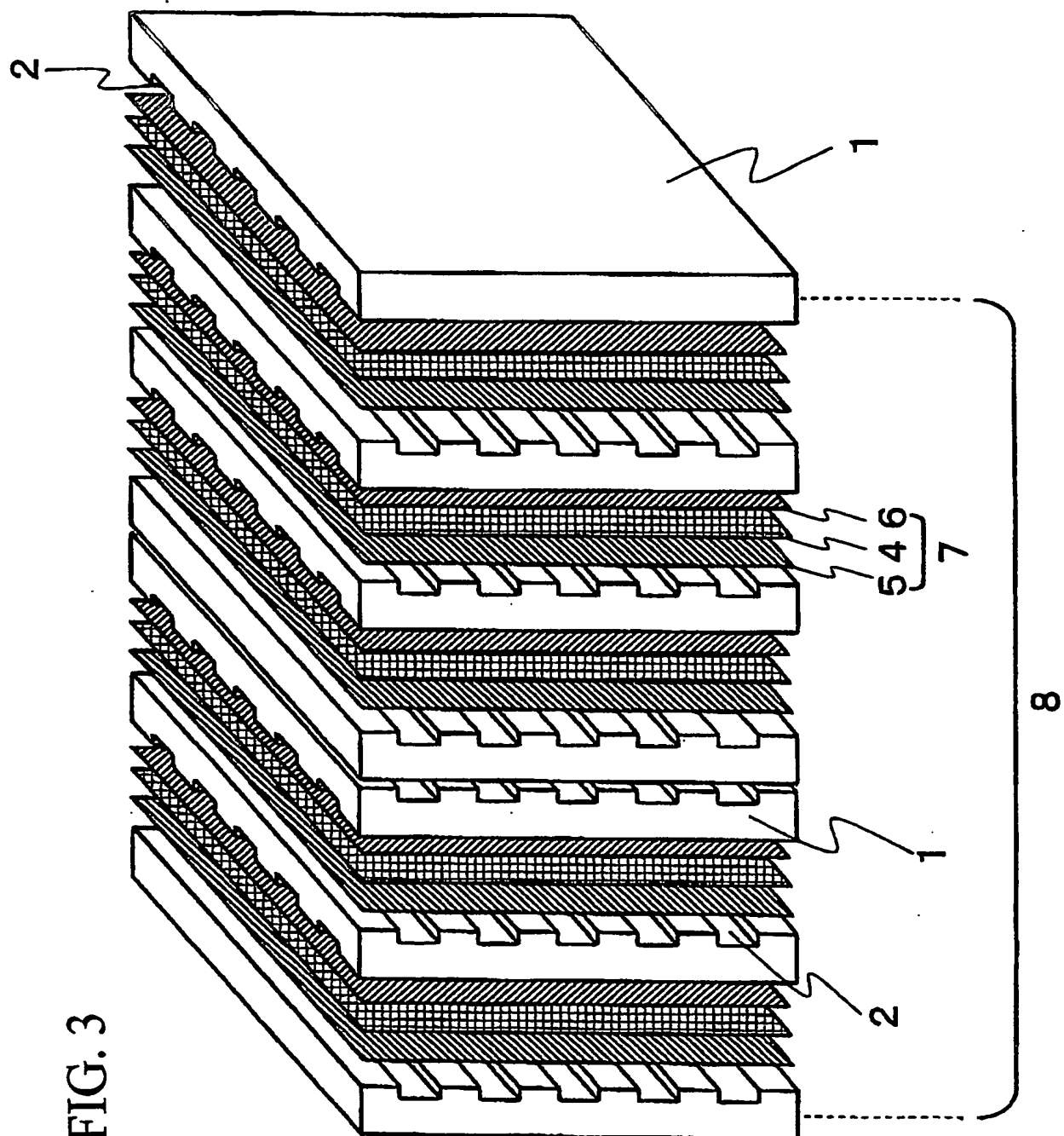


2/4

FIG. 2



3/4



4/4

FIG. 4A

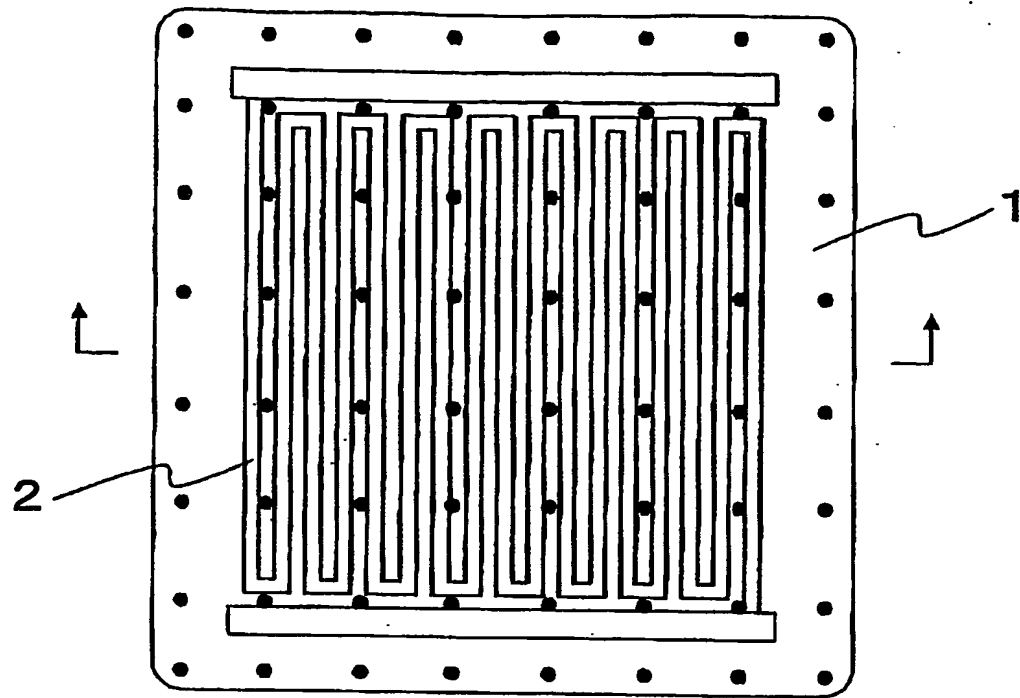
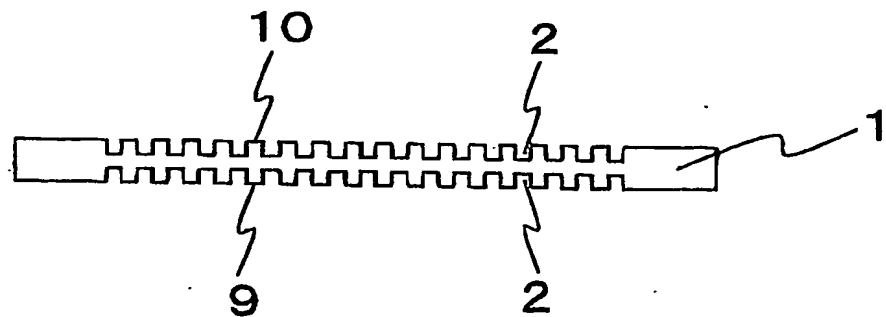


FIG. 4B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006468

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M8/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-1853 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 09 January, 1996 (09.01.96), (Family: none)	1-10
A	JP 2000-133281 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 12 May, 2000 (12.05.00), (Family: none)	1-10
A	JP 2001-15131 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 19 January, 2001 (19.01.01), (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 August, 2004 (04.08.04)Date of mailing of the international search report
17 August, 2004 (17.08.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006468

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-212434 A (Yukadenshi Co., Ltd.), 31 July, 2002 (31.07.02), (Family: none)	1-10
A	JP 2-281567 A (Hitachi, Ltd.), 19 November, 1990 (19.11.90), (Family: none)	1-10
A	JP 6-290796 A (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd.), 18 October, 1994 (18.10.94), (Family: none)	1-10
P,A	Jianhua Huang and Donald G. Baird 'COMPRESSION MOLDING OF HIGHLY CONDUCTIVE FUEL CELL BIPOLAR PLATES FROM A THERMOPLASTIC COMPOSITE' In: ANTEC 2003, pages 2151 to 2155	1-10
A	JP 8-508214 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 03 September, 1996 (03.09.96), & US 5614312 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-1853 A (昭和電工株式会社) 1996. 01. 09 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2000-133281 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2000. 05. 12 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2001-15131 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2001. 01. 19 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 08. 2004

国際調査報告の発送日

17. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 康晴

4X

9275

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-212434 A (油化電子株式会社) 2002. 07. 31 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2-281567 A (株式会社日立製作所) 1990. 11. 19 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 6-290796 A (信越ポリマー株式会社) 1994. 10. 18 (ファミリーなし)	1-10
P A	Jianhua Huang and Donald G. Baird 'COMPRESSION MOLDING OF HIGHLY CONDUCTIVE FUEL CELL BIPOLAR PLATES FROM A THERMOPLASTIC COMPOSITE' In: ANTEC 2003 p. 2151-2155	1-10
A	JP 8-508214 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド ・カンパニー) 1996. 09. 03 & US 5614312 A	1-10